

福井大学
工学部 研究報告
第23巻 第1号
昭和50年3月

N-エチルマレイミドの紫外線固相重合

相 田 博・野 路 稔

Photopolymerization of N-Ethylmaleimide in Solid State

Hiroshi Aida, Minoru Nozi

(Received Oct. 15, 1974)

The polymerization of N-ethylmaleimide (EtM) in solid state was carried out over the temperature range 25° to 48°C under ultraviolet irradiation. EtM polymerizes easily at a temperature 10°~15°C lower than the melting point. The rate of polymerization increases with an increase in temperature and is proportional to the incident light intensity. The post-polymerization occurs slightly. The products formed during irradiation are linear polymer, a small amount of cross-linked polymer and a small amount of cyclic dimer. Both the amount of linear polymer and cross-linked polymer increase with an increase in temperature. On the other hand, the amount of cyclic dimer decreases with an increase in temperature. The molecular weight of linear polymer increases with an increase in polymerization temperature.

1. 緒 言

N-置換マレイミド類はラジカル開始剤、アニオン重合触媒、 γ 線照射、紫外線照射などによって固相および液相で容易に重合し、これらについて多数の研究が報告されている。Kagiya ら¹⁾は固相でマレイミドに γ 線を照射し、in-source 重合は零次反応であって重合速度は照射線量に比例し、重合はラジカル機構で進み生長ラジカルの寿命は短く、後効果重合は生じないことなどを報告している。Ivanov ら²⁾は N-フェニルマレイミドが γ 線照射によって融点近傍の固相で重合することを示している。山北らは³⁾ N-置換マレイミド類に固相で γ 線を照射し、in-source 重合は

非定常的に進行し、重合速度はエチル、フェニル、メチル、ラウリル、p-メトキシフェニルの順に低下し、重合物は結晶性で立体規則性をもち、モノマーの結晶構造が重合性に関係することなどを報告している。O'Donnel ら⁴⁾は固相で8種の N-アルキル置換マレイミド類に γ 線を照射し、in-source 重合ではメチルマレイミドがもつとも重合し易く、ESR の測定よりアルキル側鎖の C—H 結合が切れてラジカルが生じ重合が開始されることを報告している。紫外線照射による研究として山北ら⁵⁾は N-置換マレイミド類について重合はモノマーの照射面積に影響され、重合率は線量率に比例し加速効果は著しくなく、液相よりも固相重合の活性化エネルギーが大きく、N-アル

*工業化学科

キル置換体にくらべて N- 芳香族置換体の重合速度が低いことなどを報告している。Yamada ら⁶⁾は固相で N- 置換マレイミド類に紫外線を照射し N- 置換基による重合性の相違、重合物の結晶性などを検討している。他方 Schenck ら⁷⁾は増感剤の存在下で N- 置換マレイミド類に紫外線を照射し、環状二量体を得ている。また、Bryce-Smith ら⁸⁾は N- 置換マレイミド類のベンゼン溶液に紫外線を照射して環化付加物を得ている。

このように N- 置換マレイミド類はラジカル、アニオン重合触媒、 γ 線、紫外線などに敏感であり、さらに N- 置換基を変えることができるので、これより多様性の用途をもつ化合物、重合物を得ることができると思われる。これまでの研究によって N- 置換基の種類と重合性との関係、巨視的重合過程などについて分類、特徴づけがなされたが、重合の開始については統一された見解が確立されていない。そこで N- 置換マレイミド類の代表的化合物として N- エチルマレイミドを選び、固相で紫外線を照射して、重合の動力学的特色および生成物の性状を再検討し、重合反応機構の一端を明らかにしようとした。

2. 実 験

2.1 試料と重合方法

N-エチルマレイミド (EtM と略記) は Mehta ら⁹⁾の方法に従って無水マレイン酸より合成した。重合には粗 EtM をエーテルで3回再結晶したのち、減圧下で昇華して精製して使用した。性状を表1に示す。

Table 1 Properties of N-ethyl maleimide

C %		H %	
found	calcd	found	calcd
57.59	57.60	5.71	5.64
mp 45.5 (lit. ¹²⁾ 45.5) °C			

次に急冷によって 50~100 メツシュ程度に結晶化させたモノマー 1g を硬質ガラス管に入れ、冷却しながら脱気し窒素置換したのち溶封した。重合終了後アンブルを急冷して重合を停止させ、アンブルを開封して内容物をエーテル中に投入し、残存モノマーを除去したのち秤量して重合率を求めた。モノマー以外の試薬は常法により精製して使用した。

光源は東芝 SHL 100UV-2型高圧水銀燈であって、

313, 366, 405, 436, 546, 578nm に強い輻射エネルギーをもっている¹⁰⁾。重合ガラス管の光透過率は 290 nm 以下では零であるが、313nmは24%、366nm以上では41%透過する。EtM は217と295nmとに紫外線の吸収帯があり、高濃度では 295nm の吸収帯の尾が可視部に達する。したがって EtM は光源の 313nm より長波長の光を吸収する。

2.2 重合物の分析

軟化点の測定は毛細管法および柳本製微量融点測定装置によって行ない、粘度はジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒としウベローデ粘度計を用い 30°C で測定した。X線回析図は東芝 ADX-103型を用い粉末法で測定し、赤外吸収スペクトルは日立 EPI-2 型赤外分光計を用い KBr およびサンドウィッチ法により測定し、核磁気共鳴スペクトルは日本電子 JNM-4H-100型を用いジメチル- d_6 スルホキシドを溶媒として測定した。

3. 実 験 結 果

3.1 重合率と重合時間および重合温度との関係

種々の温度における重合率と重合時間とを関係を図1に、重合時間12時間における重合率と重合温度との関係を図2に示す。これより 30°C 以下では重合率が低いが、融点 (45.5°C) 近傍では著しく高くなる。さらに 30°C 附近では重合の加速効果がみられ、融点近くでは重合率が飽和する傾向がみられる。すなわち温度によって重合挙動が異なっている。これはモノマーの易動性に関係していると思われる。

3.2 重合速度と照射強度との関係

照射強度を変えて重合率と時間との関係を求め、その初期の勾配より重合速度を算出した。重合速度と照射強度との関係を図3に示す。固相 (30°C)、液相 (45.5°C) のいずれにおいても重合速度は照射強度に比例し、一分子停止を暗示している。この結果は Kagiya ら¹¹⁾、山北らの結果⁹⁾と一致している。

3.3 後効果重合

25°C で12時間紫外線を照射したのち、光照射を止め、重合管をアルミニウム箔につつんで暗所に 40°C で所定時間保った。重合時間と暗所保持時間との関係を図4に示す。

これより僅かではあるが重合率が増し、後効果重合が生じていると思われる。前照射しない EtM につい

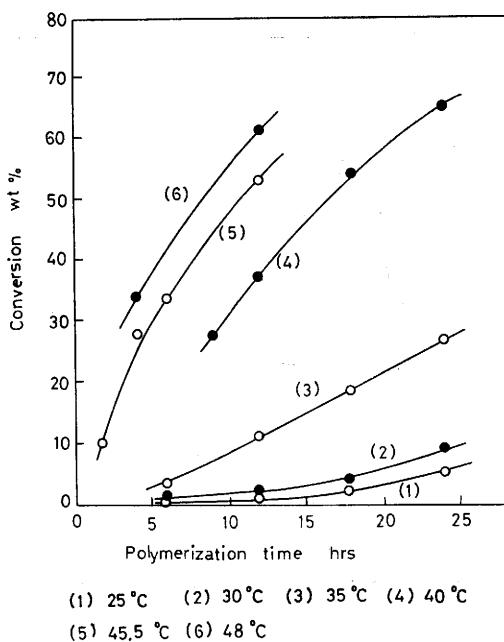


Fig. 1 Relation between the conversion and the polymerization time at various temperatures

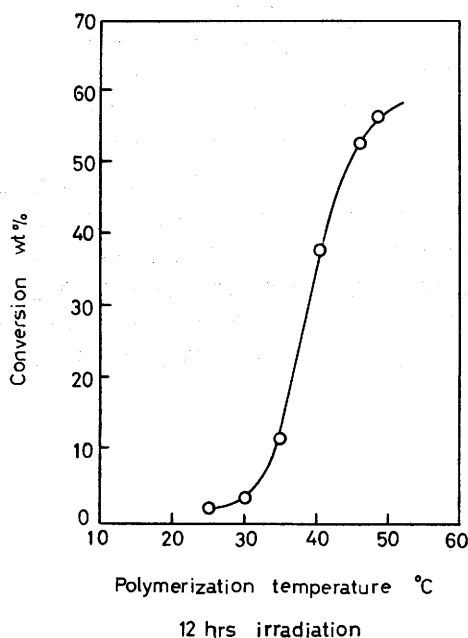


Fig. 2 Relation between the conversion and the polymerization temperature

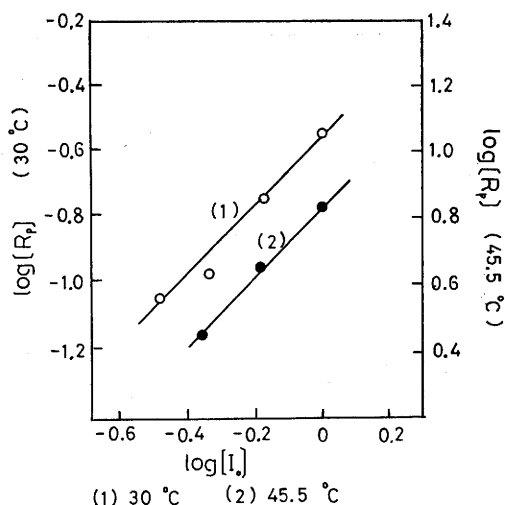


Fig. 3 Relation between the rate of polymerization and the incident light intensity

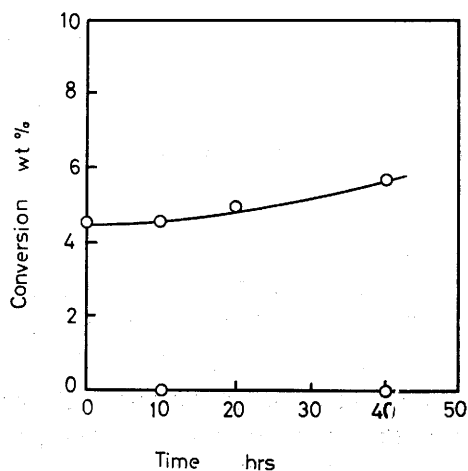


Fig. 4 Effect on the post-polymerization at 40 °C

て同様の実験を行なったが、重合は生じていない。したがって後効果重合は熱重合によるものではなくて、前照射によって生じた活性種によるものと思われる。

3.4 重合物の性状と重合条件

重合物の DMF 可溶部^{*}の極限粘度と重合温度との関係を図5に示す。図2と対比すると、重合率の高い程重合度の大きい重合物が得られる。これは局部的

*後述のように重合物中には DMF 不溶部が少量存在する。

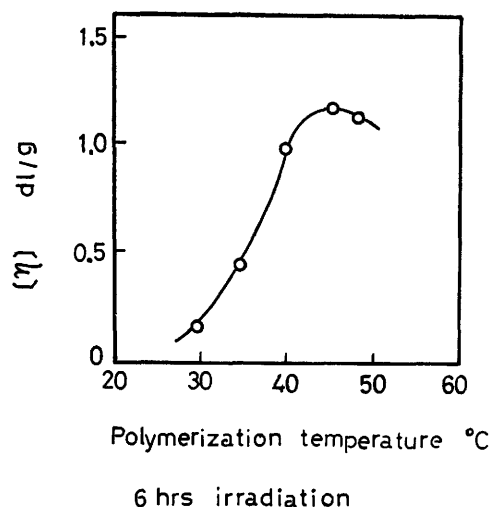
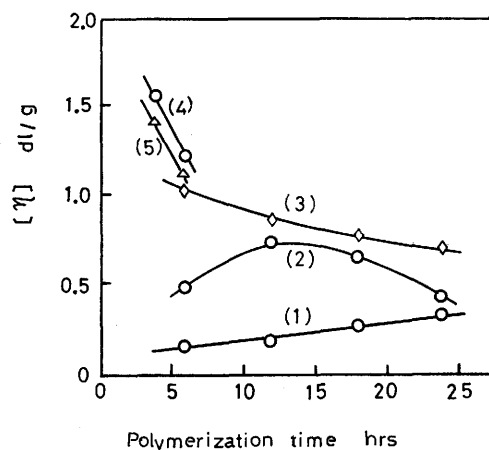


Fig. 5 Relation between the limiting viscosity number of polymer and the polymerization temperature

な重合速度の増大によるものと思われる。次に種々の温度における極限粘度と重合時間との関係を図6に示す。低温では重合度は時間とともに増すが融点近くでは逆に時間とともに減少する。これは重合速度の経時変化に関係しているためと思われる。

3.5 重合系の分析

EtM を 1.0g とり、25°C で 50 時間光照射したのち、図7に示す順序に従って分離を行ない、分離物の性状を検討した。重合系を減圧にして昇華物と非昇華物とに分け、次に非昇華物をソックスレー抽出器でエーテルを溶媒とし45°C で150時間抽出を行ない、抽出物と抽残物とに分けた。次に抽残物を種々の割合のテ



(1) 30 °C (2) 35 °C (3) 40 °C
(4) 45.5 °C (5) 48 °C

Fig. 6 Relation between the limiting viscosity number of polymer and the polymerization time at various temperatures

トラヒドロフランとエーテルの混合液に漬して抽出を行ない、分別物と不溶部とに分けた。

昇華物の収率は91.2%で融点は 45.5°C である。この赤外線吸収スペクトルは EtM のスペクトルと一致し、昇華物は未反応モノマーである。次に抽出液よりエーテルを除去すると白色結晶が得られる。この量は反応生成物の14.6%である。性状を表2に示す。抽出物は $(C_6H_7NO_2)_2$ の組成をもち、その赤外線スペクトルは N-エチルスクシンイミドのスペクトルに類似し、1770, 1700, cm^{-1} に5員環イミドの特性吸収¹¹⁾をもつ。NMR における化学シフトおよびプロトンの割合を表3に示す。これらの結果より抽出物は EtM

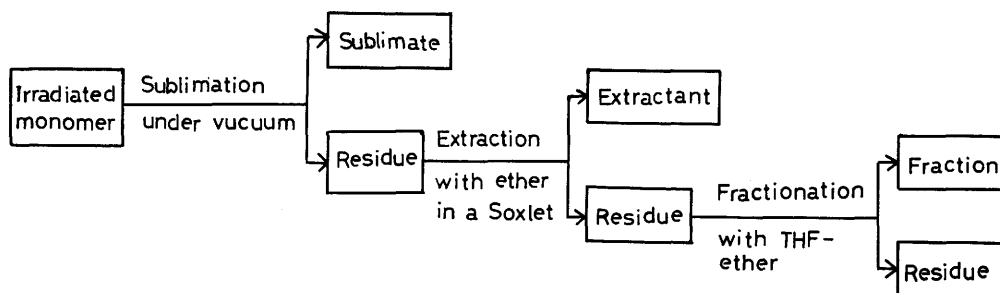


Fig. 7 Separation diagram of products formed during irradiation

Table 2 Properties of Extractant

Elementary analysis	C: 56.39 H: 5.79 N:10.91%
Formula	$C_6H_7NO_2$
Molecular weight	275

Table 3 Results of NMR Measurement

Compound	Chemical shift ppm	Multiplicity	Assignment	Ratio of protons recorded electrically
N-Ethyl maleimide	1.08	3	$CH_3(N\text{-ethyl})$	3
	3.45	4	$CH_2(N\text{-ethyl})$	2
	7.00	1	$CH(5\text{-ring})$	2
N-Ethyl succinimide	1.03	3	$CH_3(N\text{-ethyl})$	3
	2.60	1	$CH_2(5\text{-ring})$	4
	3.38	4	$CH_2(N\text{-ethyl})$	2
Extractant	1.09	3	$CH_3(N\text{-ethyl})$	3
	3.33	1	$CH(5\text{-ring})$	2
	3.48	4	$CH_2(N\text{-ethyl})$	2

の環状二量体である*)。またこのもののX線回折図を図8に示すが、結晶性である。

次に抽残物からの割合および軟化点を表4に示す。区分(1)の赤外スペクトル、NMR スペクトル、融点は環状二量体のそれと一致する。区分(2)および区分(3)の赤外スペクトルおよび NMR スペクトルは既知試料のラジカル重合体と環状二量体の混合したスペクトルを示す。区分(4)および区分(5)の赤外スペクトルおよび NMR スペクトルは既知試料のラジカル重合体のそれと同一である。X線回折図は図8に示すように $2\theta = 7.5^\circ, 18.0^\circ$ 附近に巾広い弱いピークがあり、それぞれ面間隔 $11.8\text{\AA}, 4.9\text{\AA}$ に対応し、Cubbon¹²⁾、山北⁸⁾らの結果と同じである。多少とも立体規則性の構造をもっているものと思われる。

次にどの条件で固相重合を行なっても重合体中にテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホアミドなどに不溶な部分が存在する。DMF 不溶部の性状を表5に示す。

DMF 不溶部は線状重合体とほぼ同じ組成をもち、軟化点はやや高い。赤外スペクトルはラジカル重合体

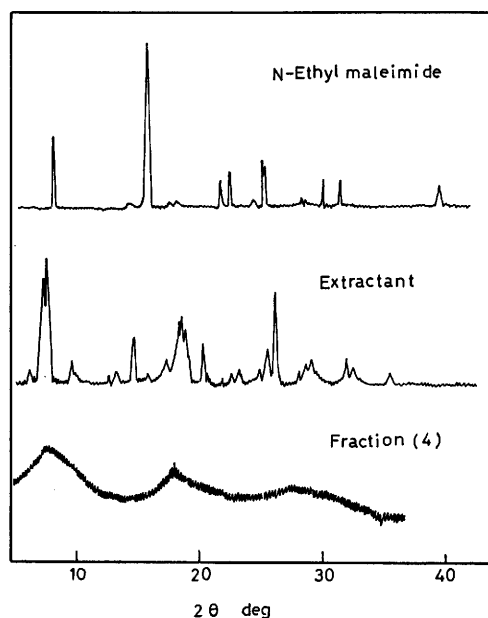


Fig. 8 X-ray diffraction patterns

*) 昇華が不完全でモノマーが非昇華物に含まれ、これが反応して二量体となる可能性がある。そこでモノマー 1g をエーテル 50ml にとかし暗所で 45°C , 150時間ゆるく煮沸した。1%程度の反応物が得られ、軟化点 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 、赤外スペクトルはラジカル重合体のそれと一致する。またエーテル溶液を濃縮して折出する結晶について融点、赤外スペクトルを測定すると、モノマーのそれと一致する。したがって光照射を行なわないとき、環状二量体は生成しない。

Table 4 Properties of Fractions

Fraction	THF/Ether	Wt%	Softening Point
1	3/7	5.2	208~215 °C
2	4/6	8.0	215~225
3	5/5	2.3	258~265
4	6/4	14.1	285~295
5	7/3	63.3	295~310
residue	10/0	7.0	

THF : Tetrahydrofuran

Table 5 Properties of Polymer insoluble in DMF

	DMF soluble	DMF insoluble
C	55.4 %	55.8 %
H	5.86	5.98
N	10.6	10.2
O	28.1	28.2
Formula	$C_6H_7NO_2$	$O_6H_7NO_2$
Softening point °C	297~302	310~357

DMF : N,N-Dimethylformamide

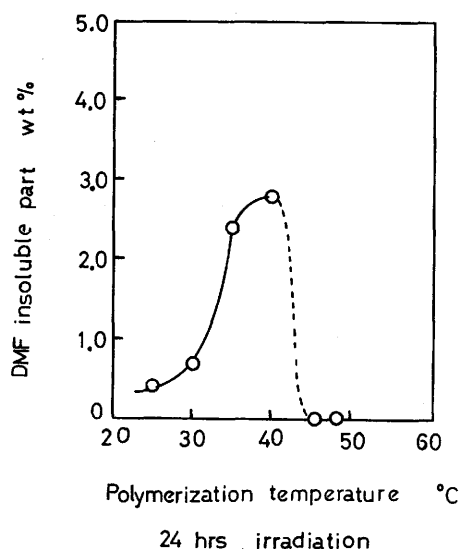


Fig. 9 Relation between the amount of polymer insoluble in dimethylformamide and the polymerization temperature

のそれと同じであり、X線回折図は非晶質である。これより DMF 不溶部は線状重合物と同じ構造をもつが、橋かけが一部できているものと思われる。次に、DMF 不溶部^{*}の割合と重合温度との関係を図9に、重合時間との関係を図10に示す。ここに不溶部は仕込みモノマー量に対する割合で示した。DMF 不溶部は重合温度の上昇および重合時間の増加とともに増加する。しかし、融点以上の温度で得られた重合物には DMF 不溶部は存在しなかった。

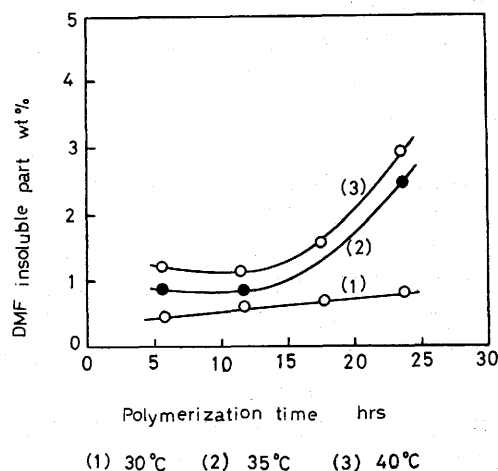


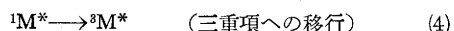
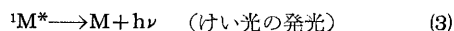
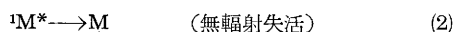
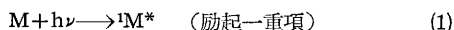
Fig. 10 Relation between the amount of polymer insoluble in dimethylformamide and the polymerization time at various temperatures

4. 考 察

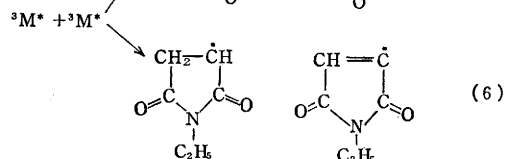
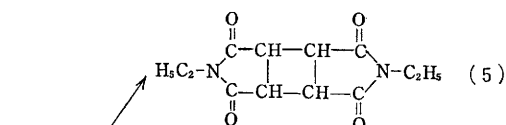
紫外線を照射しないとき EtM は融点以上の温度で僅かに熱重合するが、固相では重合しない。これは、

^{*} 重合物0.2g に DMF 20ml を加え室温で50時間放置したのち、DMF 不溶部をマイクロ濾過法で分離した。

EtM の光吸収が重合の第一段階であることを示している。EtM は217nm と 295nm とに紫外線吸収の極大があり、高濃度では 295nm の吸収帯の尾が可視部に達している。このため EtM は光源の 313nm, 366 nm などの光を吸収して励起する。295nm の吸収帯は $n\pi^*$ 遷移といわれている¹³⁾。励起 EtM を M^* とすると、 M^* は次の過程をたどって変化していく。



EtM のシクロヘキサン溶液についてけい光を測定したが、弱くてけい光を認めることができなかった。これは n- ブチルマレイミドのけい光が微弱であるとの結果¹⁴⁾と一致している。三重項への移行確率は測定していないが、n- ブチルマレイミドの値¹⁴⁾ 0.23 と同程度と思われる。励起一重項の寿命は短いのので、励起三重項が重合の開始種の生成に関係していると考えられる。励起 EtM は基底状態の EtM より活性であるので、励起 EtM 同志の反応によって環状二量体および重合開始種が生ずると考えられる。



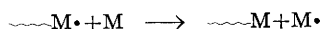
(5)は環状二量体の生成反応であり、(6)は重合開始種の生成反応である。本実験では二量体がモノマーから 25°C で 1.3%, 45.5°C で 0.37%得られ、重合物中の割合に換算すると 25°C で 14.6%, 45.5°C で 1.3 %となり低温ではかなり二量体が生成する。しかし、線状重合物にくらべて少量であるので、二量化の速度はかなり遅いものと思われる。マレイミド類に増感剤を加えて光照射すると環状二量体が生成し、反応はマレイミドの三重項状態あるいはビラジカル中間体を経るといわれている¹⁵⁾。恐らく本実験における EtM の二量化も EtM の励起三重項が関係していると考えられる。(6)の反応は励起 EtM の水素引き反応である。励起状態が $n\pi^*$ であれば EtM のカルボニル基の酸素原子の水素引き反応も考えられる。本実験では二量化反応よりも重合反応が優先している。これ

は重合開始種の生成速度が大きいことを示している。しかし(5)と(6)の反応の分岐を支配する機構については検討の余地が残されている。

次に(6)の反応によってモノラジカルが生じ、これに EtM が付加して鎖ラジカルが生長していく。



次に重合中に生じたラジカルは相互の反応によって消失する。停止反応は一分子的であるので、次の連鎖移動を伴った機構が考えられる。



なお、本実験で示したように固体の EtM に紫外線を照射すると、融点よりも 10~15°C 低い温度から重合が起り、重合速度は温度、時間とともに変化する。重合物中には環状二量体、橋かけ重合物、線状重合物が含まれ、線状重合物の重合度も温度、時間によって変化する。これらのことは重合が局部的に非定常的に進行することを示しており、 γ 線照射の結果⁸⁾と類似している。紫外線の物質透過率は γ 線よりも小さいので、結晶の表面層で紫外線は吸収されると思われる。このため EtM の結晶表面の構造、状態が重合に大きな影響を与えていると考えられるが、本実験ではこれを明らかにすることはできなかった。

5. ま と め

N- エチルマレイミドに固相で紫外線を照射すると、融点より 10~15°C 低い温度から重合が起り、重合速度は重合温度の上昇とともに増加し、照射強度に比例する。後効果は僅かに生じている。

重合物中には線状重合物のほかに橋かけ重合物および環状二量体が含まれ、線状重合物および橋かけ重合物は重合温度が高いほど、重合時間が長いほど多く生成し、環状二量体は温度が低いほど多く生成する。線状重合物の重合度は重合温度が高いほど大である。

付 記

本研究の一部は昭和45年8月第19回高分子学会北陸支部研究発表講演会、昭和46年10月第20回高分子学北陸支部研究発表講演会、昭和47年5月第21回高分子学会年次大会で発表した。

なお、NMR について本学本田教授、X線回折について本学加納教授、故山田輝夫氏、伴鉄雄氏、元素分析について本学高岡道夫氏、分子量測定について旭化

成繊維加工研究所上出健二氏，吉川寿和氏の方々の援助によった。ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) T. Kagiya, M. Izu, S. Kawai, K. Fukui, J. Polym. Sci., **B4**, 387 (1966) T. Kagiya, M. Izu, S. Kawai, J. Polym. Sci., **A1**, 5, 1415 (1967)
- 2) V. S. Ivanov, M. Mamtszak, V. Medvedev, L. K. Levando, Vysokmol. Soeden, **7**, 193 (1965)
- 3) 山北尋巳，早川浄，工化，**72**, 2122 (1969)
山北尋巳，貝沼修，早川浄，工化，**73**, 604 (1970)
- 4) J. H. O'Donnel, R. D. Sothman, J. Polym. Sci., **B7**, 129 (1969)
- 5) 山北尋巳，平松久夫，早川浄，工化，**74**, 1278 (1971)
- 6) M. Yamada, T. Takase, N. Koutou, J. Polym. Sci., **B6**, 883 (1968)
- 7) G. O. Schenck, W. Hartmann, S. Mannsfeld, W. Metzner, C. H. Krauch, Chem. Ber., **95**, 1642 (1962)
- 8) D. Bryce-Smith, M. A. Hems, Tetrahedron Letters, (1966) 1895
- 9) N. B. Mehta, A. P. Phillips, F. F. Lui, R. E. Brocks, J. Org. Chem., **25**, 1012 (1960)
- 10) 東芝カタログ設-25, (1972) p13
日本化学会編 "実験化学講座" (6, 反応速度), 丸善, (1956) p259
- 11) T. Matsuo, Bull. Chem. Soc., Japan, **37**, 1844 (1964)
T. Uno, K. Machida, Bull. Chem. Soc., Japan, **35**, 276 (1962)
- 12) R. C. P. Cubbon, Polymer, **6**, 419 (1965)
- 13) T. Matsuo, Bull. Chem. Soc., Japan, **38**, 557 (1965)
- 14) J. Put, F. C. de Schryver, J. Am. Chem. Soc., **95**, 137 (1973)
- 15) R. Steinmetz, Fortshr. Chem. Forsch., **7**, 445 (1966-67)
G. O. Schenck, R. Steinmetz, Bull. Soc. Chim. Belg., **71**, 781 (1962)